## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-305249

(43)Date of publication of application: 28.10.1992

(51)IntCL

B01J 31/28 H01M 4/86 H01M 8/10

(21)Application number: 03-070952

(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND

CO LTD

(22)Date of filing:

03.04.1991

(72)Inventor: UCHIDA MAKOTO

**AQYAMA HIROKO** 

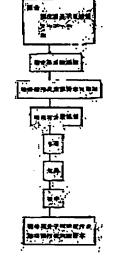
YANAGIHARA NOBUYUKI

# (54) PRODUCTION OF CATALYST FOR LIQUID FUEL BATTERY AND PRODUCTION OF ELECTRODE THEREOF

#### (57)Abstract

PURPOSE: To provide the process for producing the catalyst for materializing the liquid fuel battery which exhibits higher performance by suppressing the degradation in the characteristics of an air electrode by the fuel permeated from the fuel electrode of the liquid fuel battery to be used as a power source for various machines and apparatus and the process for producing the electrode thereof.

CONSTITUTION: This process consists of a stroke of forming the dispersion of a solid high-polymer electrolyte by adding the solid high-polymer electrolyte to an aq. soln. of lower satd. univalent alcohol, a stroke of forming the dispersion of the fine carbon powder catalyst contg. the solid high-polymer electrolyte by adding the fine carbon powder deposited with a noble metal catalyst to the dispersion of the above-mentioned solid high-polymer electrolyte and a stroke of filtering, drying and pulverizing the dispersion of the carbon powder catalyst contg. the solid high-polymer electrolyte to in



catalyst contg. the solid high-polymer electrolyte to impart the solid high-polymer electrolyte to the noble metal-deposited fine carbon powder. The liquid fuel battery which exhibits the high performance is obtd. in this way.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

## [Pate of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平4-305249

(43)公開日 平成4年(1992)10月28日

(51) Int.Cl.5		識別記号	庁内整理番号	Fi	技術表示箇所
B01J	31/28	M	8516-4G		
H01M	4/86	В	9062-4K		
	8/10		9062-4K		

#### 審査請求 未請求 請求項の数11(全 7 頁)

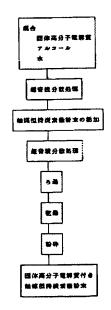
(21)出願番号	<b>特顯平3-70952</b>	(71)出額人 000005821 松下電器産業株式会社
(22)出顧日	平成3年(1991)4月3日	大阪府門真市大字門真1008番地
		(72)発明者 内田 誠 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 産業株式会社内
		(72)発明者 青山 裕子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 産業株式会社内
		(72)発明者 柳原 伸行 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 産業株式会社内
		(74)代理人 弁理士 小鍜治 明 (外2名)

### (54) 【発明の名称】 液体燃料電池用触媒の製造方法及びその電極の製造方法

#### (57)【要約】

(目的) 各種機器の電源として使用される液体燃料電池において、燃料極から透過した燃料による空気極の特性低下を抑制することによって、より高い性能を発揮する液体燃料電池を実現するための触媒の製造方法及びその電極の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成させる工程と、前配固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して固体高分子電解質入り炭素微粉末触媒の分散液を形成させる工程と、前配固体高分子電解質入り炭素微粉末触媒の分散液をろ過、乾燥、粉砕する工程からなり、貴金属担持炭素微粉末に固体高分子電解質を付与する。これにより高い性能を発揮する液体燃料電池が得られる。



(2)

特別平4-305249

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級飽和一価アルコールの水溶液に、固 体高分子電解電と費金属触媒を担待した炭素微粉末とを 添加して固体高分子電解質と炭素微粉末触媒の分散液を 形成する工程と、この分散液をろ過、乾燥後、粉砕する 工程からなることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製

【請求項2】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコ 一ルの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成 する工程と、前記固体高分子電解質の分散液に黄金属触 10 極の製造方法。 媒を担持した淡素微粉末を添加して前配電解質と淡素微 粉末触媒とが分散した分散液を形成する工程と、前記固 体高分子電解質と炭素微粉末とを含む分散液をろ過、乾 燥後、粉砕する工程からなることを特徴とする液体燃料 電池用触媒の製造方法。

【請求項3】 上配固体高分子電解質の添加量が、貴金 属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10~3 0%である請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方

ルオロエチレンとパーフルオロピニルエーテルとの共重 合体からなる高分子を用いたことを特徴とする請求項2 記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項5】 上記低級飽和一価アルコールとして、プ ロピルアルコール、イソプロピルアルコール、プチルア ルコール、イソプチルアルコール、sec-プチルアルコー ル、tert-プチルアルコールからなる炭素数4以下のア ルコールのうちの少なくとも1つを用いた請求項2配載 の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項6】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコ 30 ールの水溶液に加える工程において、超音波分散処理を しながら固体高分子電解質の分散液を形成する請求項2 紀載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項7】 固体高分子電解質の分散液に、貴金属触 媒を担持した炭素微粉末を添加する工程において、超音 波分散処理を施す請求項2記載の液体燃料電池用触媒の 製造方法。

【請求項8】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコ 一ルの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成 させる工程と、前記固体高分子電解質の分散液に資金属 40 触媒を担持した炭素微粉末を添加して固体高分子電解質 と炭素微粉末とが分散した分散液を形成する工程と、こ の固体高分子電解質と炭素微粉末との分散液をろ過、乾 燥後、粉砕する工程とから得られた前配炭素微粉末に固 体高分子電解質を付与した電池用触媒と、フッ案樹脂で 撥水処理した炭素微粉末とを混合し、これを導伝性電極 基板上に加圧成型したことを特徴とする液体燃料電池用 電極の製造方法。

【請求項9】 前記フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉

で25~70%の範囲である請求項8記載の液体燃料電 池用電板の製造方法。

【請求項10】 前記導伝性電極基板として、フッ案樹 脂を重量比で50~70%添加した炭素微粉末からなる 導伝性シートに金属メッシュを圧着した電極基板を用い た請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】 前記加圧成型が、340~380℃の 温度下において5~20kg/cm<sup>®</sup>の圧力でプレスす ることによりなされる請求項8記載の液体燃料電池用電

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は液体燃料としてメタノー ル、ヒドラジン、ホルマリン、ギ酸などの還元剤を用 い、空気や酸素を酸化剤とする液体燃料電池の空気極及 びそれを用いた液体燃料電池に関するものであり、特に メタノール燃料電池用の触媒の製造方法及びその電極の 製造方法に関するものである。

[0002]

【鯖求項4】 上記固体高分子電解質として、テトラフ 20 【従来の技術】メタノール燃料電池にとって最も重要な 課題の1つは、燃料極に供給されるメタノール燃料が過 刺になると電解質層を経て空気極に透過し、空気極上で 燃料の直接の酸化反応が起こり、空気極の性能低下を招 くことである。そのために、従来のメタノール燃料電池 では、両極間に隔膜としてイオン交換膜を設け、メタノ ールの透過を阻止する構成を成していた。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来 の構成では、メタノールの阻止機能をイオン交換膜にの み依存しており、空気極自体にはその機能がなく、かつ 現在一般に用いられているイオン交換膜では、十分なメ タノールの阻止機能が得られないという欠点を有してい **/**c.

【0004】本発明は上記従来の課題を解決するもの で、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性 低下を抑制することによって、より高い性能を発揮する 液体燃料電池を実現するための触媒の製造方法及びその 電極の製造方法を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため に、本発明の製造方法による液体燃料電池用触媒及びそ の電極は、低級飽和一価アルコールの水溶液に固体高分 子電解質と、黄金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加 して固体高分子電解質と炭素微粉末とが分散した分散液 を形成する工程と、この固体高分子電解質と炭素微粉末 との分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程とから得られ た前配炭素微粉末に固体高分子電解質を付与したもの、 およびこの触媒を用いた電極であり、好ましくは前記電 池用触媒と、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末とを 末のフッ素樹脂添加量が、炭素微粉末に対して、瓜量比 50 混合して、これを導伝性電極基板上に加圧成型して電

(3)

特別平4-305249

極、とくに空気極を形成することによって、空気極自身 にメタノールの阻止機能を持たせたものである。

【作用】この構成によって、空気極内部の触媒の表面 を、従来の電解質例えば硫酸に換わって、プロトン供給 体の固体高分子電解質が覆う。これまでの液体電解質の 場合には、電解液中に溶解したメタノールが燃料極倒か ら空気極側へイオン交換膜を透過した後、空気極内部の 電解液中を拡散して、触媒まで到達する。

【0007】空気極では

[0008]

【化1】の反応が進行しているが、触媒近傍にメタノー ルが存在すると

[0009]

【化2】に示すメタノールの直接の酸化反応が起こり、 空気板の電位を低下させる。

【0010】これに対し、本発明の製造方法による空気 極の場合は、空気極内部の触媒の表面を固体高分子電解 質が被覆しているために、この固体高分子電解質が溶解 過するためイオン導電性をそこなわずに、上記(化2) の反応を抑制し、(化1)の反応を優先的に進行させ る。この様に本発明の製造方法により、空気極自身にも メタノール阻止機能が備わることとなり、従来のメタノ ール燃料電池よりもメタノール阻止機能が向上し、より 高性能な液体燃料電池用触媒及びそれを用いた電極を提 供することができる。

[0011]

【実施例】以下、本発明の一実施例について、図面を参 照しながら説明する。

【0012】図1は、本発明の液体燃料電池用触媒の製 治方法の工程を示すものである。まず、固体高分子保解 質として、米国デュポン社製のNaflonを用いた米 国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜粉末の5 重量%溶液を用い、この間体高分子電解質1m1当り、 プチルアルコール4m1及び水250m1と混合する。 これを超音波ホモジナイザーを用いて約5分間分散処理 した。つぎに、この分散液に触媒を25重量%担持させ た炭素微粉末を添加した。ここでは固体高分子電解質の 最比で10~30%となるようにした。 ついで超音波ホ モジナイザーを用いて約10分間分散処理した。この分 散液をろ過し、110℃で乾燥し、溶媒を除去した後粉 砕し、固体高分子電解質付きの液体燃料電池用の触媒担 持炭素微粉末を作製した。

【0013】図2は、本発明の液体燃料電池用電極の製 造工程を示したものである。まず、ポリテトラフルオロ エチレン(以下、PTFEという)を重量比で50~7 0%添加した炭素微粉末からなる導伝性シートにチタン 基板を作製した。この導伝性基板上に、上記の固体高分 子電解質付きの液体燃料電池用触媒粉末と、PTFEを 25~70重量%添加することによって撥水処理した炭 森徽粉末とを混合して散布し、このPTFEを結着材と して予傭成型した。この成型体を340~380℃の温 度、5~20kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスするこ とにより液体燃料電池用電極を作製した。

【0014】図3は、本発明におけるメタノール燃料電 池の単セルの模式断面図を示すものである。図中10は 10 陽イオン交換膜を示し、本発明ではスチレンとピニルベ ンゼンとの共重合体からなる膜として、セレミオンCM E (旭硝子社製) を用いた。11は正極、12は負極を 示す。空気を空気室13に、メタノール燃料を燃料室1 4にそれぞれ導入し、正極電解液窒15及び負極電解液 第16には1.5M/1の硫酸を注入した。

【0015】図4は、図3中の正極11の断面を模式的 に拡大して表した図である。空気極は撥水層22と触媒 閥21との2層構造を成している。 撥水圏はPTFEで 撥水処理した炭素微粉末からなり、完全に撥水性の多孔 メタノールの拡散を阻害し、かつ選択的にプロトンを透 20 体であるため、電解液室24からの電解液を阻止し、空 気室23から触媒層内部へ空気を供給する役割をする。 触媒圏はPTFE25で撥水処理した炭素微粉末26と 白金触媒27を担持させた炭素微粉末からなり、撥水層 よりもPTFE量が少なく準撥水性であるため、正極電 解液室24からの電解液28が触媒層内部にある程度浸 透し、電極内にプロトンを供給する。本発明の空気極の 場合には、この触媒層表面に固体高分子電解質20を備 え、電解液により供給されたプロトンを触媒粒子まで伝 える構成になっている。

> 【0016】この空気極の分極特性の測定は、硫酸水銀 電極を参照極とした半電池セルを用いて行った。電解液 中のメタノールに対する影響を調べるために、1.5M **/1の硫酸と0~2M/1のメタノールとを混合して、** この半電池用の電解液とした。この空気極を用いたメタ ノール燃料電池の特性は、図3に示した単セルを用いて 行った。測定温度は、半電池セル、単セル共に60℃で 行った。

【0017】図5に、電解液中に0.4M/1のメタノ ールを混入させた際の空気極の分極特性と、固体高分子 添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する黒 40 電解質の空気極への添加量との関係を調べた結果を示 す。周体高分子電解質の空気極への添加量は、触媒層の 触媒を担持した炭素微粉末に対する重量%で表した。空 気極の分極特性は、標準水素電極 (NHE) に対する電 位で表した。固体高分子電解質0%の空気極の電解液中 にメタノールが混入すると閉回路電圧が著しく減少し、 960mVから730mVまで低下した。その後、電流 密度の増加にともなって、200mA/cm<sup>2</sup>以上の電 流密度まで緩やかに分極した。この電極の反応層に固体 高分子電解費を10~20%添加すると、すべての電流 製のラスメタルを予備プレスにより圧着し、導伝性電極 50 密度において分極特性が $50 \sim 120 \,\mathrm{mV}$ 向上した。し

(4)

特開平4-305249

かし、50%以上では固体高分子電解質の添加効果はみ られなかった。これは過剰の固体高分子電解質により、 電極の抵抗が増加したためと考えられる。

【0018】図6に、固体高分子電解質の添加量が0% 及び20%の電極の電流密度60mA/cm<sup>3</sup>時におけ るメタノール濃度と分極特性との関係を示した。固体高 分子電解質添加量0%の電極は、メタノール0.2M/ 1以上で急激に電圧が低下した。それと比較して、20 %添加の電極はメタノール0. 4M/1まで高い電圧を

【0019】以上の結果より、空気極の触媒層内部に1 0~30重量%の固体高分子電解質を添加することによ って、電解質中のメタノールの触媒粒子への拡散を阻止 することが可能となり、空気極の耐メタノール特性を向 上させることができた。

【0020】図7に、本発明の製造方法により、空気極 に20重量%の固体高分子電解質を添加した電極を作製 して構成したメタノール燃料領池の電圧・電流特性を示 す。本発明の燃料電池の特性(曲線A)では、電流密度 20 単セルの模式断面図 60mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧は0.44Vを示し た。一方、比較のために測定した固体高分子電解質を添 加しない公知の製造法による空気種を用いた燃料電池の 特性(曲線B)では、電流密度60mA/cm²におけ る電池電圧は0.39Vを示した。

【0021】以上のように、本発明の製造方法による触 媒を用いて電価を作製することによって、従来のメタノ - ルの阻止機能を持たない空気極を用いた燃料電池より も高い電池電圧が得られることが明かとなった。

【0022】なお、実施例では固体高分子電解質とし 30 12 負極 て、テトラフルオロエチレンとパーフルオロピニルエー テルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国 アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜粉末の5重 量%溶液を用いたが、プロトン交換基をもつ他の高分子 電解質を用いても同様の結果が得られる。例えば、スチ レンとピニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用 いてもよい。

【0023】また、固体高分子電解質の分散媒である、 低級飽和一価アルコールの代表例としてブチルアルコー ルを用いたが、プロピルアルコール、イソプロピルアル 40 25 ポリテトラフルオロエチレン コール、イソプチルアルコール、sec-プチルアルコー ル、tert-ブチルアルコールなどの炭素数4以下の水溶

性のアルコールならば、どのアルコールを用いても同様 の結果が得られる。

【0024】さらに、本実施例では、液体燃料電池の一 例としてメタノール燃料電池を取り上げたが、ヒドラジ ン、ホルマリンなどを燃料とする燃料電池に適用するこ とも可能である。

[0025]

【発明の効果】以上のように本発明は、触媒の表面を固 体高分子電解質で均一に被覆し、空気極の電極内部に固 維持し、その後も1.5M/1まで特性の改善が見られ 10 体高分子電解質付きの触媒担持炭素微粉末をよく分散し た状態で付与することによって、燃料極から透過したメ タノールによる空気値の特性低下を抑制することができ るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における液体燃料電池用触媒の 製造工程を示す図

【図2】本発明の実施例における液体燃料電池用電極の 製造工程を示す図

【図3】本発明の実施例におけるメタノール燃料電池の

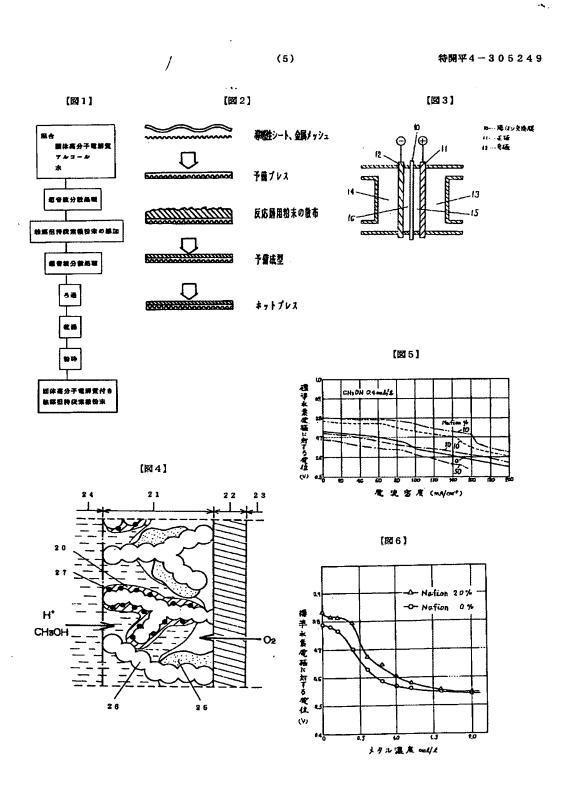
【図4】本発明の実施例における空気極の模式拡大断面 23

【図5】空気極の分極特性と、固体高分子電解質の添加 量との関係を示した図

【図6】メタノール濃度と分極特性との関係を示す図

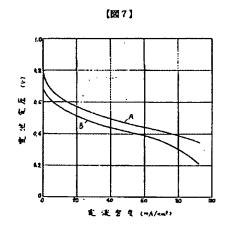
【図7】メタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す図 【符号の説明】

- 10 陽イオン交換膜
- 11 正極
- - 13 空気室
  - 14 燃料室
  - 15 正極電解液室
  - 16 負極電解液室
  - 20 固体高分子電解質
  - 21 触媒層
  - 22 撥水層
  - 23 空気室
  - 2.4 微解液室
- - 26 炭素微粉末
  - 27 白金触媒

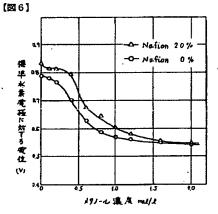


(6)

特開平4-305249



【手続補正書】 【提出日】平成4年4月8日 【手続補正1】 【補正対象番類名】図面 【補正対象項目名】図6 【補正方法】変更 【補正内容】



【手続補正告】 【提出日】平成4年4月8日 【手続補正1】 【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0008 【補正方法】変更 【補正内容】 【10008】

【化1】

3/20<sub>+</sub>+6H<sup>+</sup>+6e<sup>-</sup>=3H<sub>+</sub>O の反応が進行しているが、触媒近傍にメタノールが存在 すると 【手統補正2】 【補正対象書類名】明細書 (7)

特開平4-305249

【補正対象項目名】0009 【補正方法】変更 【補正内容】 [0009] 【化2]

CH,OH+3/2O,=CO,+H,O に示すメタノールの直接の酸化反応が起こり、空気極の 電位を低下させる。 【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)2月4日

【公開番号】特開平4-305249

【公開日】平成4年(1992)10月28日 "

【年通号数】公開特許公報4-3053

【出願番号】特願平3-70952

#### 【国際特許分類第6版】

B01J 31/28

H01M 4/86

8/10

#### [FI]

B01J 31/28

M 9538-4D

H01M 4/86

B 9351-4K

8/10

9444-4K

#### 【手続補正書】

【提出日】平成8年3月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液体燃料電池用触媒の製造方法及びその電極の製造方法

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級飽和一価アルコールの水溶液に、固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加して固体高分子電解質と炭素微粉末触媒の分散液を形成する工程と、この分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程からなることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項2】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成する工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して前記電解質と炭素微粉末触媒とが分散した分散液を形成する工程と、前記固体高分子電解質と炭素微粉末とを含む分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程からなることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項3】 上記固体高分子電解質の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10~30%である請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法

【請求項4】 上記固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子を用いたことを特徴とする請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項5】 上記低級飽和一価アルコールとして、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールからなる炭素数4以下のアルコールのうちの少なくとも1つを用いた請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項6】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコールの水溶液に加える工程において、超音波分散処理をしながら固体高分子電解質の分散液を形成する請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項7】 固体高分子電解質の分散液に、貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加する工程において、超音波分散処理を施す請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項8】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成させる工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して固体高分子電解質と炭素微粉末とが分散した分散液を形成する工程と、この固体高分子電解質と炭素微粉末との分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程とから得られた前記炭素微粉末に固体高分子電解質を付与した電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末とを混合し、これを導伝性電極基板上に加圧成型したことを特徴とする液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項9】 前記フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末のフッ素樹脂添加量が、炭素微粉末に対して、重量比で25~70%の範囲である請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項10】 前記導伝性電極基板として、フッ素樹脂を重量比で50~70%添加した炭素微粉末からなる 導伝性シートに金属メッシュを圧着した電極基板を用い た請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】 前記加圧成型が、340~380  ${\rm CO}$  温度下において5~20 kg/cm ${\rm 2}$  の圧力でプレスすることによりなされる請求項8 記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は液体燃料としてメタノール、ヒドラジン、ホルマリン、ギ酸などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする液体燃料電池の空気極及びそれを用いた液体燃料電池に関するものであり、特にメタノール燃料電池用の触媒の製造方法及びその電極の製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】メタノール燃料電池にとって最も重要な課題の1つは、燃料極に供給されるメタノール燃料が過剰になると電解質層を経て空気極に透過し、空気極上で燃料の直接の酸化反応が起こり、空気極の性能低下を招くことである。そのために、従来のメタノール燃料電池では、両極間に隔膜としてイオン交換膜を設け、メタノールの透過を阻止する構成を成していた。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構成では、メタノールの阻止機能をイオン交換膜にのみ依存しており、空気極自体にはその機能がなく、かつ現在一般に用いられているイオン交換膜では、十分なメタノールの阻止機能が得られないという欠点を有していた。

 $3/202+6H^++6e^-=3H_2O$ 

の反応が進行しているが、触媒近傍にメタノールが存在 すると 【0004】本発明は上記従来の課題を解決するもので、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制することによって、より高い性能を発揮する液体燃料電池を実現するための触媒の製造方法及びその電極の製造方法を提供することを目的とする。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明の製造方法による液体燃料電池用触媒及びその電極は、低級飽和一価アルコールの水溶液に固体高分子電解質と、貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加して固体高分子電解質と炭素微粉末とが分散した分散を形成する工程と、この固体高分子電解質と炭素微粉末との分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程とから得られた前記炭素微粉末に固体高分子電解質を付与したもの、およびこの触媒を用いた電極であり、好ましくは前記電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末とを混合して、これを導伝性電極基板上に加圧成型して電極、とくに空気極を形成することによって、空気極自身にメタノールの阻止機能を持たせたものである。

#### [0006]

[0009]

【作用】この構成によって、空気極内部の触媒の表面を、従来の電解質例えば硫酸に換わって、プロトン供給体の固体高分子電解質が覆う。これまでの液体電解質の場合には、電解液中に溶解したメタノールが燃料極側から空気極側へイオン交換膜を透過した後、空気極内部の電解液中を拡散して、触媒まで到達する。

【0007】空気極では 【0008】

(化1)

#### $CH_3OH + 3/2O_2 = CO_2 + H_2O$ (化2)

に示すメタノールの直接の酸化反応が起こり、空気極の 電位を低下させる。

【0010】これに対し、本発明の製造方法による空気極の場合は、空気極内部の触媒の表面を固体高分子電解質が被覆しているために、この固体高分子電解質が溶解メタノールの拡散を阻害し、かつ選択的にプロトンを透過するためイオン導電性をそこなわずに、上記(化2)の反応を抑制し、(化1)の反応を優先的に進行させる。この様に本発明の製造方法により、空気極自身にもメタノール阻止機能が備わることとなり、従来のメタノール燃料電池よりもメタノール阻止機能が向上し、より高性能な液体燃料電池用触媒及びそれを用いた電極を提供することができる。

#### [0011]

【実施例】以下、本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0012】図1は、本発明の液体燃料電池用触媒の製造方法の工程を示すものである。まず、固体高分子電解

質として、米国デュポン社製のNafionを用いた米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜粉末の5重量%溶液を用い、この固体高分子電解質1m1当り、ブチルアルコール4m1及び水250m1と混合する。これを超音波ホモジナイザーを用いて約5分間分散処理した。つぎに、この分散液に触媒を25重量%担持合さた炭素微粉末を添加した。ここでは固体高分子電解質の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10~30%となるようにした。ついで超音波ホモジナイザーを用いて約10分間分散処理した。この分散液を3過し、110℃で乾燥し、溶媒を除去した後粉砕し、固体高分子電解質付きの液体燃料電池用の触媒担持炭素微粉末を作製した。

【0013】図2は、本発明の液体燃料電池用電極の製造工程を示したものである。まず、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)を重量比で50~70%添加した炭素微粉末からなる導伝性シートにチタン製のラスメタルを予備プレスにより圧着し、導伝性電極

基板を作製した。この導伝性基板上に、上記の固体高分子電解質付きの液体燃料電池用触媒粉末と、PTFEを25~70重量%添加することによって撥水処理した炭素微粉末とを混合して散布し、このPTFEを結着材として予備成型した。この成型体を340~380℃の温度、5~20kg/cm²の圧力でホットプレスすることにより液体燃料電池用電極を作製した。

【0014】図3は、本発明におけるメタノール燃料電池の単セルの模式断面図を示すものである。図中10は陽イオン交換膜を示し、本発明ではスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる膜として、セレミオンCME(旭硝子社製)を用いた。11は正極、12は負極を示す。空気を空気室13に、メタノール燃料を燃料室14にそれぞれ導入し、正極電解液室15及び負極電解液室16には1.5M/1の硫酸を注入した。

【0015】図4は、図3中の正極11の断面を模式的に拡大して表した図である。空気極は撥水層22と触媒層21との2層構造を成している。撥水層はPTFEで撥水処理した炭素微粉末からなり、完全に撥水性の多孔体であるため、電解液室24からの電解液を阻止して、空気を供給する役割をする。触媒層はPTFE25で撥水処理した炭素微粉末26と白金触媒27を担持させた炭素微粉末からなり、撥水層よりもPTFE量が少なく準撥水性であるため、正極電解液室24からの電解液28が触媒層内部にある程度浸透し、電極内にプロトンを供給する。本発明の空気極の場合には、この触媒層表面に固体高分子電解質20を備え、電解液により供給されたプロトンを触媒粒子まで伝える構成になっている。

【0016】この空気極の分極特性の測定は、硫酸水銀電極を参照極とした半電池セルを用いて行った。電解液中のメタノールに対する影響を調べるために、1.5M/1の硫酸と0~2M/1のメタノールとを混合して、この半電池用の電解液とした。この空気極を用いたメタノール燃料電池の特性は、図3に示した単セルを用いて行った。測定温度は、半電池セル、単セル共に60℃で行った。

【0017】図5に、電解液中に0.4M/1のメタノールを混入させた際の空気極の分極特性と、固体高分子電解質の空気極への添加量との関係を調べた結果を示す。固体高分子電解質の空気極への添加量は、触媒層の触媒を担持した炭素微粉末に対する重量%で表した。空気極の分極特性は、標準水素電極(NHE)に対する電位で表した。固体高分子電解質0%の空気極の電解液中にメタノールが混入すると開回路電圧が著しく減少し、960mVから730mVまで低下した。その後、電流密度の増加にともなって、200mA/cm²以上の電流密度まで緩やかに分極した。この電極の反応層に固体高分子電解質を10~20%添加すると、すべての電流密度において分極特性が50~120mV向上した。し

かし、50%以上では固体高分子電解質の添加効果はみられなかった。これは過剰の固体高分子電解質により、電極の抵抗が増加したためと考えられる。

【0018】図6に、固体高分子電解質の添加量が0%及び20%の電極の電流密度60mA/cm²時におけるメタノール濃度と分極特性との関係を示した。固体高分子電解質添加量0%の電極は、メタノール0.2M/1以上で急激に電圧が低下した。それと比較して、20%添加の電極はメタノール0.4M/1まで高い電圧を維持し、その後も1.5M/1まで特性の改善が見られた。

【0019】以上の結果より、空気極の触媒層内部に10~30重量%の固体高分子電解質を添加することによって、電解質中のメタノールの触媒粒子への拡散を阻止することが可能となり、空気極の耐メタノール特性を向上させることができた。

【0020】図7に、本発明の製造方法により、空気極に20重量%の固体高分子電解質を添加した電極を作製して構成したメタノール燃料電池の電圧一電流特性を示す。本発明の燃料電池の特性(曲線A)では、電流密度60mA/cm²における電池電圧は0.44Vを示した。一方、比較のために測定した固体高分子電解質を添加しない公知の製造法による空気極を用いた燃料電池の特性(曲線B)では、電流密度60mA/cm²における電池電圧は0.39Vを示した。

【0021】以上のように、本発明の製造方法による触媒を用いて電極を作製することによって、従来のメタノールの阻止機能を持たない空気極を用いた燃料電池よりも高い電池電圧が得られることが明かとなった。

【0022】なお、実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜粉末の5重量%溶液を用いたが、プロトン交換基をもつ他の高分子電解質を用いても同様の結果が得られる。例えば、スチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いてもよい。

【0023】また、固体高分子電解質の分散媒である、低級飽和一価アルコールの代表例としてブチルアルコールを用いたが、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの炭素数4以下の水溶性のアルコールならば、どのアルコールを用いても同様の結果が得られる。

【0024】さらに、本実施例では、液体燃料電池の一例としてメタノール燃料電池を取り上げたが、ヒドラジン、ホルマリンなどを燃料とする燃料電池に適用することも可能である。

[0025]

【発明の効果】以上のように本発明は、触媒の表面を固

体高分子電解質で均一に被覆し、空気極の電極内部に固体高分子電解質付きの触媒担持炭素微粉末をよく分散した状態で付与することによって、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制することができるものである。

【図面の簡単な説明】

図1】本発明の実施例における液体燃料電池用触媒の 製造工程を示す図

【図2】本発明の実施例における液体燃料電池用電極の 製造工程を示す図

【図3】本発明の実施例におけるメタノール燃料電池の 「単セルの模式断面図

【図4】本発明の実施例における空気極の模式拡大断面 図

【図5】空気極の分極特性と、固体高分子電解質の添加 量との関係を示した図

【図6】メタノール濃度と分極特性との関係を示す図

【図7】メタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す図 【符号の説明】

- 10 陽イオン交換膜
- 11 正極
- 12 負極
- 13 空気室
- 14 燃料室
- 15 正極電解液室
- 16 負極電解液室
- 20 固体高分子電解質
- 2.1 触媒層
- 2 2 撥水層
- 23 空気室
- 2 4 電解液室
- 25 ポリテトラフルオロエチレン
- 26 炭素微粉末
- 27 白金触媒